Physik

Ueber die Anwendung der Spektralanalyse mit sekundärerregten Röntgenspektren auf einige Probleme aus der Medizin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

Von

WILHELM KIMMEL

aus Heeßen

1936

DISSERTATIONS-VERLAG G. H. NOLTE DÜSSELDORF

Berichterstatter: Professor Dr. L. Grebe

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

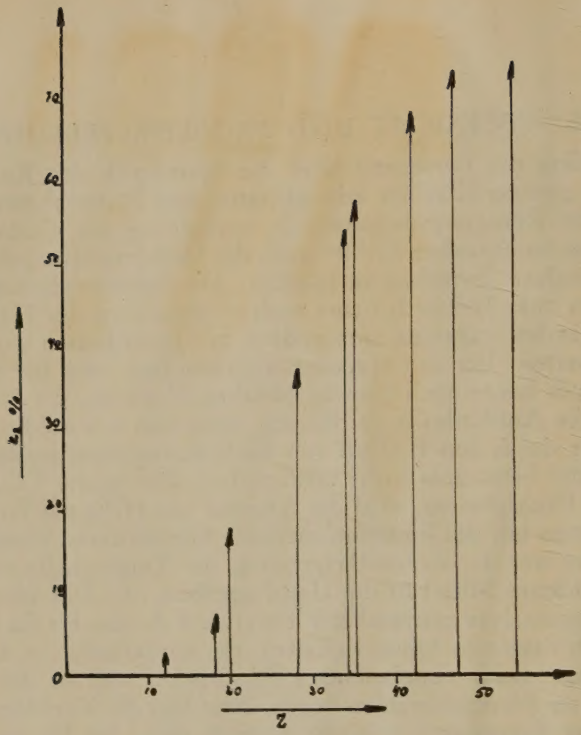
A. ÜBERSICHT UND PROBLEMSTELLUNG.

Nachdem die Forschung über die Systematik der Röntgenspektren eine gewisse Klarheit erlangt hatte, und Material über Wellenlängen der Röntgenemissionslinien vorlag, lag der Gedanke nahe, ähnlich wie im optischen Gebiet auch die Hochfrequenzspektren einer Spektralanalyse dienstbar zu machen. Die Schwierigkeiten lagen — und liegen zum Teil auch heute noch — einmal in der Natur der zu untersuchenden Substanz zum andern in Eigenschaften der Röntgenstrahlen selbst. Bei der zunächst angewandten und für qualitative Zwecke auch heute noch zumeist üblichen Methode, die Substanz direkt auf die Antikathode zu bringen, entziehen sich solche von vornherein, die durch den Einfluß von Kathodenstrahlen zerstört werden können oder besonders leicht verdampfen. Für solche Fälle, also vor allem für Flüssigkeiten, wird die Analyse mit Hilfe der Absorptionsspektren stets mit der Emissionsmethode konkurrieren können, soweit nicht dieser mit der Sekundärerregung der Emissionslinien ein ähnlich brauchbares Mittel in die Hand gegeben ist. Das ideale Gebiet der Röntgenanalyse erstreckt sich bis etwa 3 Å, also bis Ca ($Z = 20$). Von da ab beginnen Schwierigkeiten, die vornehmlich in der mit der Wellenlänge rasch zunehmenden Absorption und in der geringen Ausbeute an Röntgenstrahlen liegen. Sind hier die Verhältnisse schon bei direkter Erregung ungünstig, so noch mehr bei Fluoreszenzerregung. Die gesamte in einem bestimmten körperlichen Winkel $d\omega$ emittierte charakteristische Strahlung ist nach den Berechnungen von Glocker durch

$$I \cdot d\omega = \frac{\alpha \cdot \mu \cdot d\omega}{\mu + \nu}$$

gegeben, d. h. die Intensität ist proportional dem betrachteten körperlichen Winkel, proportional dem Ausbeute-Koeffizienten α und proportional dem Absorptions-Koeffizienten der Primärstrahlung μ. Hingegen ist sie umgekehrt proportional dem Schwächungskoeffizienten der Eigenstrahlung selbst. α ist von der Größenordnung 10^{-3}. Formeln für die Beziehung zwischen eingestrahlter und wieder emittierter Energie an Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Atomnummer können bisher noch keinen Anspruch auf allgemeine Brauchbarkeit erheben.

Das Diagramm gibt einen Überblick über empirisch gefundene Werte für einige Elemente. Man sieht daraus, daß zum Beispiel Silber ($Z = 47$) noch 73% der als Röntgenstrahlen aufgenommenen Energie als Sekundärstrahlen abgibt, Kalzium ($Z = 20$) nur noch 18%, Argon ($Z = 18$) nur mehr 7%. Demnach würde man bei sonst gleichen Verhältnissen bei Argon die zehnfache eingestrahlte Energie benötigen wie bei Silber, um eine gleich intensive Sekundärstrahlung zu erzielen.



Abgesehen von solchen Schwierigkeiten erwies sich die qualitative Analyse mit Hilfe der Röntgenspektren sehr bald als ein brauchbares Mittel zum Nachweis schon bekannter und noch mehr bei Entdeckung neuer Elemente.

Die ersten allerdings unbefriedigenden Versuche mit einer quantitativen Röntgenspektralanalyse gehen auf Hadding zurück. Berücksichtigt man die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten, der Empfindlichkeit der photographischen Schicht und des Reflexionsvermögens des Spektrometer-Kristalles von der Wellenlänge, sowie die Abhängigkeit der Intensität einer Linie von Strom und Spannung, so ist leicht einzusehen, daß die direkte allgemeine Verwendbarkeit nicht möglich ist. Eine absolute Bestimmung der vorhandenen Mengen eines Elementes aus der Intensität seiner Emissionslinien läßt sich nicht durchführen, da man nicht weiß, welche absolute Helligkeit die Antikathode (bzw. der Sekundärstrahler) in Bezug auf die fraglichen Linien besitzt, und wie stark diese Strahlung in der zwischen Antikathode und Platte zu passierenden Materie absorbiert wird. Daher sind die quantitativen Methoden relativer Natur, d. h. man vergleicht die Intensität der Linien des fraglichen Elementes mit derjenigen einer geeignet gewählten zugesetzten Substanz. Am einfachsten ist das von Coster und von v. Hevesy ausgearbeitete Zumischungsverfahren:

Der Substanz mit dem zu analysierenden Element wird eine bekannte Menge eines im periodischen System benachbarten Elementes zugefügt, und die Intensität korrespondierender Linien miteinander verglichen unter der Annahme, daß gleichen Atomkonzentrationen auch gleiche Linienintensitäten entsprechen. Da aber solche Linien z. B. zwischen 2—3 Å einen Unterschied von 250 XE aufweisen, ging man noch einen Schritt weiter, unmittelbar benachbarte nicht korrespondierende Linien zum Intensitätsvergleich heranzuziehen, nachdem vorher an einem Eichpräparat das zur Erreichung gleicher Linienintensität nötige Konzentrationsverhältnis ermittelt worden ist.

In einem Präparat soll die Menge des Elementes X bestimmt werden. Man wählt eine Linie L dieses Elementes von geeigneter Wellenlänge und ein Element Y so, daß eine mäßig intensive Linie L_y des Spektrum von Y in nächster Nähe der Linie L_x von X liegt. Eine solche Vergleichslinie wird man immer finden können, selbst wenn man hinzunimmt, daß das Element, dem sie angehört, natürlich nicht von vornherein in der Probe enthalten sein darf. Man stellt sich aus reinen Präparaten von X und Y Eichproben her, indem man das Verhältnis der beiden Elemente so lange variiert bis die beiden Linien Lx und Ly gleiche Intensitäten haben. Das Mengenverhältnis der Intensitäten sei mit M bezeichnet. Nun setzt man der zu untersuchenden Probe steigende Mengen Y zu, macht eine Serie von Aufnahmen und vermißt die Intensitäten. Bei einem bestimmten Diagramm wird man finden, daß Lx und Ly intensitätsgleich sind. Wenn in diesem Präparat das Element Y in der bekannten Konzentration von a% vorhanden war, so beträgt die Menge von X

$$m = a \cdot M.$$

Es ist klar, daß bei dieser Methode der Eichpräparate alle die Schwierigkeiten verschwinden, die durch eine zu starke Differenz der Wellenlängen hervorgerufen werden. Die hierbei noch auftretenden Fehlerquellen lassen sich einteilen in solche, die von Veränderungen der auf die Antikathode aufgebrachten Substanz durch die auftreffenden Kathodenstrahlen herrühren und solche, die auf Anregungs- und Absorptionseffekten innerhalb der Probensubstanz herrühren. Der Gefahr der Veränderung der Substanz auf der Antikathode kann man prinzipiell entgehen, wenn man die zum Spektroskopieren verwendeten Röntgenstrahlen als Sekundär- oder Fluoreszenzstrahlen erzeugt. Ein Röntgenrohr, das eine praktische Durchführung der Fluoreszenzstrahlungsmethode ermöglicht, wurde von Coster und Druyvesteyn angegeben. Weniger günstig liegen die Verhältnisse im zweiten Falle. Versuche und Messungen in dieser Richtung ergaben, daß sich aus ihnen nennenswerte Fehler nur dann ergeben, wenn die störenden Beimengungen in erheblicher Konzentration vorhanden sind. Es muß deshalb die Untersuchung konzentrierter Gemische unter Berücksichtigung dieser Effekte erfolgen.

Während die theoretische Durchbildung der Röntgenspektralanalyse mit der Ausarbeitung der Methode der Eichpräparate einen gewissen Abschluß erlangt zu haben scheint, hat ihre praktische Anwendung noch nicht jene Verbreitung gefunden, die man ihr wünschen möchte. Es hängt dies vielleicht damit zusammen, daß der Physiker, der die Anwendbarkeit einer neuen Arbeitsmethode auf analytische Fragestellungen erkennt, hinsichtlich der zu stellenden Anforderungen einen anderen Standpunkt einnimmt als der Chemiker, der sich ihrer zu analytisch chemischen Feststellungen bedienen will. Der Physiker sieht im allgemeinen sein Ziel in dem Nachweis, daß der zugrunde liegende Gedanke zutreffend ist, resp. in der Konstruktion eines neuen oder der Vervollkommnung eines bereits vorhandenen Apparates. Der Chemiker dagegen, der mit den vielen Verwicklungen der Erscheinungen vertraut ist, mißtraut neuen Methoden, deren Anwendungsbereich noch nicht in vollem Maße geklärt ist. Diese unerläßliche Arbeit muß in der Regel vom Chemiker selbst durchgeführt werden.

Im folgenden soll nun versucht werden, die Anwendung röntgenspektralanalytischer Methoden mit Hilfe der Sekundärerregung zu zeigen, in Anwendung auf einige Probleme, wie die Medizin sie stellt.

B. DIE APPARATUR.

Der zu den Versuchen benutzte Spektrograph ist ein von der Firma Dr. Karl Leiss gelieferter Vakuumspektrograph nach Siegbahn in einfacher Ausführung ohne Präzisionsteilkreis und Ablesemikroskope, der nach der Bragg'schen Focussierungsmethode arbeitet. Die Ablesegenauigkeit beträgt bis zu einer Minute.

Die Einjustierung des Kristalls geschah in der bekannten Weise, nur daß statt wie üblich Fernrohr und Skala ein von einer Bogenlampe ausgeblendeter Lichtstrahl verwandt wurde, der von der planparallelen Glasplatte reflektiert und auf einen Schirm geworfen wurde. Nach Drehung des Kristalls um 180 Grad muß der Lichtstrahl, falls die Oberfläche des Kristalls der Drehscheibe parallel ist, auf die gleiche Stelle des Schirms reflektiert werden. Es sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen hinsichtlich der Glasplatte zu beachten wie sonst.

Die Nullstellung der Platte, d. h. der Plattenmitte, braucht im allgemeinen nicht so genau bekannt zu sein. Im vorliegenden Fall aber, wo es auf eine Präzisionsbestimmung der Wellenlänge von Linien nicht ankommt, ist ihre Kenntnis ein in den meisten Fällen hinreichendes Mittel, um die Identität etwaiger Linien festzustellen. Die Filmkassette, deren Sitz im Halter mechanisch genau definiert ist, ermöglicht das Anbringen einer Marke auf dem Film, deren Nullage durch Ausmessen des Abstandes zwischen Marke und einer bekannten Linie und aus der Dispersion bestimmt werden kann. Wenn also der Schwenkarm des Plattenhalters von der so ermittelten Nullage

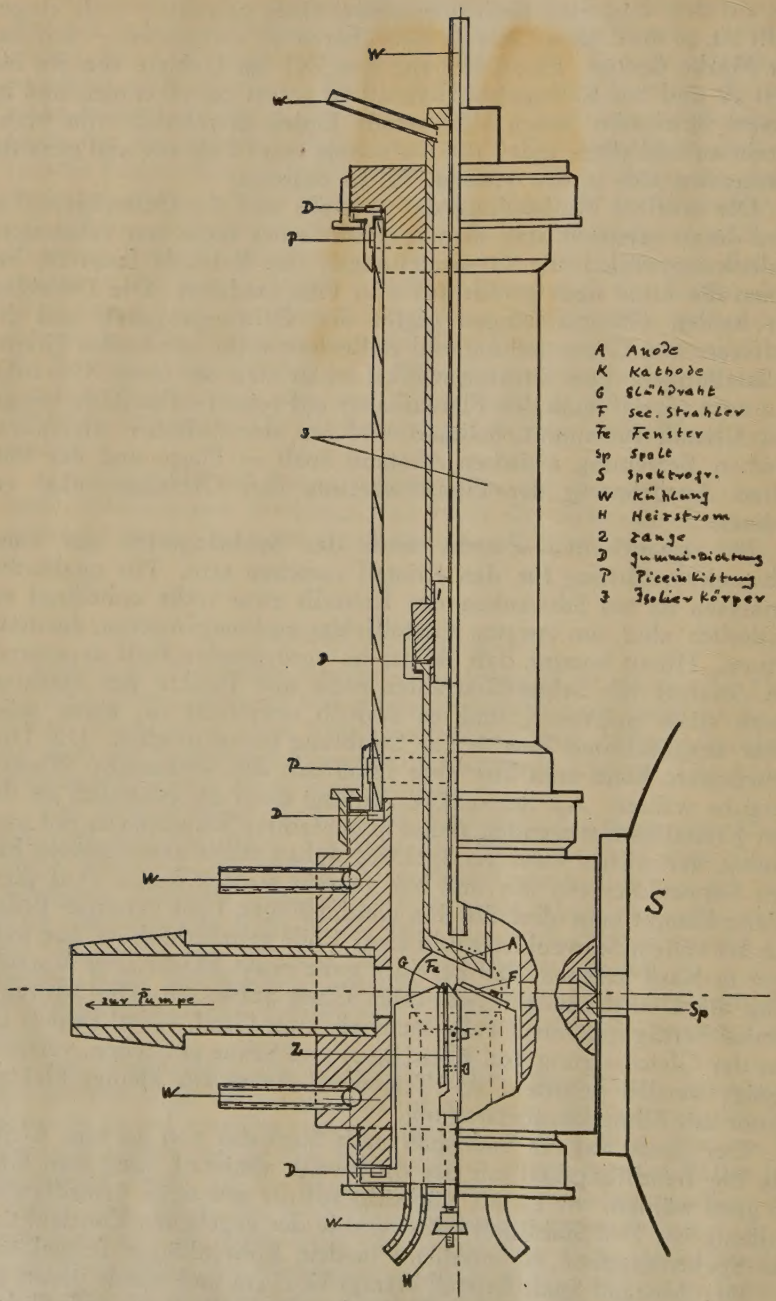
aus auf den doppelten Reflexionswinkel einer gesuchten Linie eingestellt ist, so muß diese Linie — falls überhaupt vorhanden — sich mit der Marke decken. Eine Differenz von 5XE im Gebiete von ein bis zwei Å und bei Kalkspat als Kristall ist sofort zu erkennen, und in diesem Spielraum lassen sich fremde Linien gewöhnlich von vornherein ausschließen, sodaß die Aufnahme einer Eichlinie und genaues Ausmessen sich in den meisten Fällen erübrigt.

Die mittlere Nullstellung des Kristalls und der Öffnungswinkel wird derart ermittelt, daß man mit Hilfe einer Linie von bekanntem Ablenkungswinkel die Grenzstellungen des Kristalls feststellt, bei denen die Linie noch gerade auf dem Film erscheint. Die Differenz der beiden Grenzstellungen ergibt den Öffnungswinkel, und die Differenz von Grenzstellung und Reflexionswinkel die beiden Grennullstellungen. Den Öffnungswinkel erhält man mit hoher Genauigkeit auch so, daß man den Plattenhalter auf seine Nullstellung bringt, den Kristall fortnimmt, belichtet und aus der einfachen trigonometrischen Beziehung zwischen Abstand Spalt — Platte und der seitlichen Ausdehnung der Filmschwärzung den Öffnungswinkel errechnet.

Für quantitative Zwecke muß der Spektrograph mit einer Schwenkvorrichtung für den Kristall versehen sein. Für qualitative Analysen ist ein Schwenken des Kristalls zwar nicht unbedingt erforderlich aber, um etwaige Kristallfehler zu kompensieren, durchaus ratsam. Hinzu kommt, daß bei der im vorliegenden Falle angewandten Analyse mit Sekundärstrahlen nicht alle Punkte des Strahlers gleich stark emittieren, und es deshalb erwünscht ist, einen möglichst ausgedehnten Bereich zur Strahlung heranzuziehen. Die Umkehrpunkte kann man hier aber innerhalb des wirksamen Winkelbereichs wählen. Als Schwenkvorrichtung dient ein zusätzlich an der den Kristalltisch tragenden Achse angebrachter Schwenkarm mit zwei Rollen, der mittels eines am Spektrographen selbst anmontierten halben Schwenkherzens hin und her gedreht werden kann. Auf diese Weise kommt man ohne die den gleichmäßigen Lauf störende Feder, die bei vollem Schwenkherz und einer Rolle gebräuchlich ist, aus, muß aber in Kauf nehmen, daß bei nicht ganz exakt gearbeiteter Vorrichtung die Umkehrstellen etwas toten Gang aufweisen. Der Schwenkwinkel betrug in keinem Falle mehr als zwei Grad, sodaß Fehler, die aus der Gleichsetzung von Kreisbogen und Sehne entstehen, vernachlässigt werden konnten. Als Triebwerk diente ein kleiner Elektromotor mit Schneckenübertragung.

Der Spalt war ein Stahlspalt nach Siegbahn von 0,2 mm Weite. Da die Belichtungszeit mit der Spaltweite abnimmt, wird man diese so groß wählen, wie es mit Rücksicht auf die sonstigen Erfordernisse zulässig ist. Der Stahlspalt selbst wurde der gegebenen Konstruktion des Spektrographen entsprechend in dem Röhrenkörper festgekittet.

Der Abstand Spalt-Kristall beträgt 12,65 cm und wurde derart gemessen, daß der Kristall mit Hilfe der am Kristalltisch befindlichen Mikrometerschraube bis zur Berührung an eine am Spalt anliegende



A Anode
K Kathode
G Glühdraht
F sec. Strahler
Fe Fenster
Sp Spalt
S Spektrogr.
W Kühlung
H Heizstrom
Z Zange
D Gummi-Dichtung
P Picein-Kittung
3 Isolier-Körper

Lehre herangeschraubt wurde. Länge der Lehre und Kristallverschiebung ergeben den Abstand.

Die Röhre lehnte sich in ihrer Konstruktion an an die von Alexander und Faessler im Anschluß an eine von Coster und Druyvesteyn beschriebene Röhre für Fluoreszenzerregung weiterentwickelte Bauart. Sie wurde in der Werkstatt des Röntgenforschungsinstituts hergestellt.

Das Prinzip ist folgendes: Von dem Glühdraht G werden Elektronen auf die Antikathode A geschleudert und erregen dort die Primärstrahlung. Diese trifft die ihr gegenüberliegende Fluoreszenzfläche F, auf welche das zu untersuchende Präparat gebracht wird. Die von F ausgehende Sekundärstrahlung wird durch den Spalt Sp abgenommen und im Spektrographen spektroskopiert.

Für chemisch analytische Zwecke ist ein leichtes Demontieren und Auswechseln von Antikathode, Strahler und Glühdraht unerläßlich.

Der Röhrenkörper wurde aus gewalztem Messing gefertigt und trägt beiderseits Gewinde, um mit Überwurfmuttern die Kathode und den Isolierkörper mit Anode festschrauben zu können. Als Dichtung wurden Gummiringe verwendet, die aus einer Gummiplatte von 1,5 mm Dicke gestanzt wurden. Die Tiefe der Nuten, in denen der Gummiring liegt, ist so bemessen, daß man gerade bis zum Anschlag anschrauben kann, etwa 1,3 bis 1,4 mm tief. Auf diese Weise ist stets gleicher Sitz von Anode und Kathode gewährleistet. Die gut aufeinanderpassenden Metallflächen verhindern, daß Elektronen das Gummi treffen und so das Vakuum verschlechtern können. Eine ausreichend bemessene Kühlung verhindert eine unzulässige Erwärmung. Die Gummidichtungen haben sich in allen Fällen als einwandfrei erwiesen.

Ein Fenster Fe erleichtert die Kontrolle.

Der Abstand Kathode-Antikathode beträgt etwa 4 mm. Von der Antikathode ausgehende Strahlung darf nicht bis zum Spalt gelangen können. In der Formgebung der Anode und Kathode wurden die Winkel zwischen Bahn der auftreffenden Elektronen und Primärstrahlung resp. Primärstrahlung und Sekundärstrahlung nach Möglichkeit so gewählt, daß ein Maximum an Sekundärstrahlenausbeute erreicht werden sollte. Untersuchungen, ob dem tatsächlich eine praktische Bedeutung zukommt, wurden nicht angestellt.

Die Kathode ist zugleich als Träger für die zu untersuchende Substanz ausgebildet. Der Glühfaden, ein gerader 2,5 cm langer Wolframdraht von 0,3 mm Durchmesser wird in zwei Zangen eingespannt, von denen die eine isolierte Durchführung für den Heizstrom besitzt. Als Isoliermaterial und zugleich als mechanische Stütze eignet sich ein Quarzrohr. Die Lebensdauer des Glühfadens betrug etwa 15 bis 20 Stunden und ist in hohem Maße von Gasresten in der Röhre abhängig.

Da ein scharfer Brennfleck bei Sekundärerregung weder erforderlich noch wegen der damit verbundenen geringeren Belastbarkeit der

Antikathode erwünscht ist, wurde versucht, die Kathode, soweit sie in ihrer Formgebung nicht durch die übrigen Bedürfnisse bestimmt ist, so zu gestalten, daß der Brennfleck — von einem solchen kann allerdings kaum noch die Rede sein — eine möglichst große Fläche der Anode einnimmt. Es ist aber leichter einen scharfen als einen ausgedehnten Brennfleck zu bekommen. Da außerdem die Elektronenemission des graden, an beiden Seiten in gut wärmeleitende Zangen eingespannten Glühdrahtes nicht gleichmäßig vom ganzen Draht ausgeht, sondern in der Mitte ein Maximum erreicht, das nach beiden Seiten sehr schnell abfällt, so ist damit eine weitere Beschränkung in der Längsrichtung des Drahtes gegeben. Immerhin verträgt die Röhre selbst bei mäßiger Kühlung eine Dauerbelastung von 1,5 KW. Als Sekundärstrahler werden Metallplättchen von 1 mm Dicke benutzt, die mit Schräubchen auf der Kathode befestigt werden. Die Kühlung der Kathode ist so intensiv, daß eine merkbare Erwärmung des Präparates nicht stattfindet.

Das Anodenkopfstück kann leicht ausgewechselt werden. Als Isolierkörper genügt bei Spannungen bis zu 30 KV ein Glasrohr. Die Endmuffen sind so eingerichtet, daß der mechanische Halt gesichert ist, ohne daß das zur Dichtung verwendete Picein beansprucht wird. Eine Verschlechterung des Vakuums durch das Picein ist hier, wie auch in den anderen Fällen, wo es verwendet ist, nicht zu befürchten, wenn man darauf achtet, es vor Erwärmung und umherstreuenden Elektronen zu schützen, und die Konstruktion so einrichtet, daß das Picein gewissermaßen nur das Vorvakuum aufrecht zu erhalten braucht.

Röhrenkörper, Kathode und Spektrograph sind geerdet. Man vermeidet so, daß beschleunigte Elektronen sowohl die zu analysierende Substanz treffen und beeinflussen als auch die Spaltbedeckung vorzeitig zerstören. Als Material für diese „Fenster" wurde bis 2,5 Å und von 8—10 Å Aluminiumfolie von 7 μ Dicke, von 2,5—8 Å Cellophan und weiterhin dünne Häutchen aus Collodium oder Celluloid verwendet. Man stellt sich diese Häutchen durch Ausgießen von Collodiumlösung oder in Amylacetat gelöstem Celluloid auf eine saubere Glasplatte her. Durch Verteilen von einigen aufgebrachten Tropfen erhält man gut gleichmäßige Häutchen — die benutzten hatten eine Dicke von 5—8 μ —, die sich unter Wasser leicht von der Platte ablösen. Um photographisch wirksames Licht zu absorbieren, wurde die Lösung mit einem als „Sudan III" bezeichneten roten Farbmittel gefärbt. Einige andere Farbstoffe, so das in der Literatur erwähnte Erythrosin erwiesen sich als ungeeignet. Bei langen Belichtungen, wenn störendes Licht trotz Rotfärbung noch immer sich bemerkbar macht, hatte die Schwärzung des Kristalls mit Ruß recht guten Erfolg. Eine nennenswerte Absorption in der Rußschicht war nicht zu bemerken.

Die Kühlwasserzufuhr für Kathode, Röhrenkörper und Anode ist direkt an die Wasserleitung angeschlossen, auf der Anodenseite unter Zwischenschaltung einer Glasspirale. Die Kühlwirkung des

durch die Spiralen gedrosselten Wasserstromes war gerade noch ausreichend. Die Blindstrom bei 30 KV betrug nicht über 5 mA.

Das Pumpenaggregat besteht aus einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe und einer rotierenden Ölpumpe als Vorpumpe. Auf Ausfrieren der Quecksilberdämpfe wurde verzichtet. Die Spannung konnte daher nicht über 30 KV gesteigert werden. Das Vakuum, oder besser die Durchschlagsfestigkeit des Vakuums, wurde mit einem Geissler-Rohr in Verbindung mit einem Funkeninduktor und einer parallel geschalteten Kugel-Funkenstrecke gemessen.

Als Hochspannungsquelle diente ein 500-Periodenumformer mit Transformator und 1 Glühventil. Kondensatoren waren nicht zugeschaltet.

Als Filme wurden Schleussner „Doneo" Filme verwandt, die von mehreren Proben die größte Empfindlichkeit zeigten. Die Filme wurden in Methol-Hydrochinon in der Verdünnung 1 : 2 bei etwa 18 Grad Celsius entwickelt.

Das zum Ausmessen der Linienintensitäten benutze Photometer ist in der Werkstatt des Instituts eingebaut worden, und besteht im Prinzip aus einer Kaliumzelle mit Elektrometer. Der Elektrometerfaden wird dabei auf einen Schirm projiziert und kann entweder photographisch registriert oder subjektiv abgelesen werden.

Bei dem zu untersuchenden Material, das in dankenswerter Weise vom Pathologischen Institut der Universität sowie vom Institut für gerichtliche Medizin zur Verfügung gestellt wurde, handelte es sich um Carcinom-Schnitte bzw. um Tierpräparate. Die Carcinom-Schnitte wurden frisch auf einen Aluminiumstrahler gebracht, dann bei einer Temperatur von 500 Grad verascht und dann in einer leicht ammoniakalischen Lösung extrahiert. Die Rückstände bestanden aus abgelagerten mineralischen Salzen. Die Aufgabe war nun festzustellen, ob und in welchen Mengen neben Calcium noch Magnesium und Natrium sich nachweisen ließ. Die Untersuchung auf Natrium mußte leider wegen der beschränkten Hilfsmittel als von vornherein aussichtslos unterbleiben. Die Tierpräparate waren Teile aus Lebern von Meerschweinchen, die durch Injektion von Metallen vergiftet worden waren. Es sollte untersucht werden, ob die Röntgenspektralanalyse in der Lage ist, auch bei geringen Substanzmengen einwandfrei Vorhandensein Natur und Menge von Metallgiften nachzuweisen, eine Anforderung, die in der gerichtsmedizinischen Praxis häufig gestellt wird. Die Präparate wurden zu Zwecken der qualitativen Analyse mit etwas Salpetersäure abgeraucht und geglüht. Der Rückstand, der zum größten Teil aus Kohle bestand, wurde analysiert. Die für quantitative Analyse benutzten Präparate wurden in lufttrockenem Zustande analisiert.

C. DIE QUALITATIVE ANALYSE.

Im folgenden soll nun der Gang der qualitativen Analyse und die Lösung der dabei auftretenden Fragen gezeigt werden.

Untersucht werden sollten bestimmte Präparate auf bestimmte Elemente, deren Stellung im periodischen System von Z = 12 (Mg) bis Z = 92 (U) reicht. Die zur Verfügung stehende Spannung betrug 30 KV. Die Anregungsgrenze liegt also bei etwa 0,5 Å, d. h. die K-Serien aller Elemente mit einer Atomnummer höher als 50 können nicht mehr erregt werden. Man ist also schon aus diesem Grunde gezwungen, die L-Serien der schweren Elemente zu ihrer Identifizierung heranzuziehen, was übrigens auch sonst bei höheren zur Verfügung stehenden Spannungen üblich ist, weil die Bedingungen dann experimentell besonders einfach und günstig liegen, sowohl hinsichtlich der in diesem Bereich zur Verwendung kommenden Kristalle, als der Schärfe der Linien und der Absorptionsverhältnisse. Die Wellenlängen der L-Serien beginnen mit dem Uran bei etwa 0,6 Å und erreichen beim Barium (Z= 56) die Größe von etwa 2,5 Å. Wünscht man niedrigere Elemente als das Barium mit Helfe ihrer L-Linien zu spektroskopieren, so muß man zur Vakuumspektroskopie übergehen. Mit dem verwendeten Spektrographen konnte man noch gut in der Gegend von Silber (Z = 47) arbeiten, dessen Linien etwa bei 4 Å liegen. Sonst ist es zweckmäßig, vom Barium abwärts die K-Serien zur qualitativen Feststellung der Elemente heranzuziehen, deren Wellenlänge für Z = 55 mit 0,4 Å beginnt, und die man bis in die Gegend von Z = 20 (Kalzium) bei λ = 3352 XE besonders bequem vermessen kann. Man genießt hier noch den Vorteil des einfachen Aufbaus der K-Serie, so daß jede Koinzidenz mit den Linien anderer Elemente leicht überblickt und ausgeschaltet werden kann. Bei den Elementen, deren Ordnungszahl kleiner als 20 ist, muß man auch bei Spektroskopierung der K-Serien zum Arbeiten im Hochvakuum übergehen. Mit Hilfe des geschilderten Spektrographen konnten die Feststellungen bis Magnesium (Z = 12) ausgedehnt werden.

Steht geeignetes Material zur Verfügung, so ist es vorteilhaft, die Spektren charakteristisch anzuregen, sonst muß man, wie zumeist wenn man die verschiedensten Elemente zu untersuchen hat, mit der Anregung durch das Bremsspektrum eines schweren Elementes sich begnügen und wählt dafür das durchweg in diesem Falle gebräuchliche Wolfram. Versuche bei der Analyse einiger Elemente Platten aus geeignetem Material für charakteristische Anregung mit Schrauben an das Anodenkopfstück zu befestigen, schlugen fehl, da die Wärmeleitung selbst bei gutem Aufschleifen nicht genügte, die Erhitzung bis zur Schmelztemperatur zu verhindern.

Die Präparate wurden verascht und fein gepulvert. Ob der Zweck des Veraschens, die Konzentration des gesuchten Elementes zu erhöhen, erreicht wird, hängt davon ab, ob es in mehr oder weniger flüchtiger Verbindung vorliegt, was man für gewöhnlich nicht übersehen kann. Das Pulver wurde auf dem Sekundärstrahler eingerie-

ben. Als Material für den Sekundärstrahler wurde Aluminium verwandt. Aluminium hat den Vorteil, daß es leicht zu beschaffen und zu bearbeiten ist, und daß seine K-Serie weit im Gebiet der weichen Strahlen liegt, sodaß seine Eigenstrahlung nicht stört. Ist auf Aluminium selbst zu analysieren, so nimmt man Kupfer oder Nickel. Das Blech wird mit einem scharfen Instrument gitterförmig aufgerauht. Als sehr zweckmäßig hat sich erwiesen, dem Pulver einen Tropfen Wasserglas zuzusetzen, wofern dessen Bestandteile nicht stören. Die Haftfestigkeit wird dadurch bedeutend erhöht. Man trocknet die Paste in mäßiger Wärme. Stark verdünnte Collodiumlösung, die dieselbe bindende Wirkung haben sollte wie das Wasserglas, hat den Nachteil, daß die getrocknete Schicht leicht abblättert. Ohne Bindemittel aufgetragene Pulver stäuben beim Anlegen der Spannung infolge der elektrostatischen Anziehung leicht weg. Der Strahler mit der Substanz wird auf der Kathode aufgeschraubt, wobei man darauf zu achten hat, daß die Dicke von Blech und Substanz stets dieselbe ist. Eventuell kann man durch Unterlegen von Metallfolien nachregulieren.

Die Wellenlänge der gesuchten Linie ist aus den Tabellen zu ersehen und der ihr entsprechende Reflexionswinkel aus der Bragg'schen Beziehung $\vartheta = \text{arc sin } \frac{n \cdot \lambda}{2d}$ zu ermitteln. Als Kristall wurde bis $\lambda = 4$ Å Kalkspat, für höhere Wellenlängen Glimmer verwandt. Die Einstellung des Kristalls hat, wenn ω die Nullstellung bedeutet, bei $\omega + \vartheta$ zu erfolgen. Beabsichtigt man, den Kristall zu schwenken, so hat man ein Schwenkherz zu verwenden, dessen Bereich kleiner ist als der Öffnungswinkel des Spektrographen, damit die Umkehrstellen noch innerhalb der beiden Grenzstellungen fallen. Im vorliegenden Fall betrug der Öffnungswinkel 1 Grad und 20 Min. Die Einstellung der Plattenmitte erfolgt auf den doppelten Reflexionswinkel.

Bei der Wahl der Nachweislinie hat man darauf Rücksicht zu nehmen, ob in der Nähe der gesuchten Linie Linien erster oder höherer Ordnung von Elementen vorkommen, deren Vorhandensein irgendwelche Wahrscheinlichkeit hat. Ist das nicht der Fall, so wird man darauf verzichten, eine Eichlinie zur genauen Ausmessung mit aufzunehmen und sich damit begnügen, die Lage des Films möglichst genau zu justieren.

Hat man noch alle Teile der Röhre soweit notwendig von aus früheren Analysen herrührenden Resten gesäubert, die Röhre zusammengesetzt und den Film eingesetzt, so beginnt man mit dem Evakuieren. Spektroskopiert man im Vakuum, so pumpt man, um die in solchen Fällen besonders dünne und empfindliche Spaltbedeckung zu schonen, zunächst Röhre und Spektrograph gemeinsam mit der Vorpumpe aus, sodaß das Fenster nie mehr als den Unterschied zwischen dem Druck im Vorvakuum und Röhrenvakuum aufrecht zu erhalten braucht. War die Diffusionspumpe einige Minuten im vollen Betrieb, so prüft man am Geisslerrohr die Durchschlagsfestigkeit des Vakuums, schaltet die Hochspannung ein und reguliert langsam bis über

die in Aussicht genommene Betriebsspannung weg. Machen sich keine Gasausbrüche mehr durch Ausschlagen des Milliampermeters bemerkbar, so schaltet man die Hochspannung zurück, heizt den Glühfaden und bringt Strom und Spannung langsam auf die gewünschte Höhe. Bei den vorliegenden Versuchen wurde im allgemeinen mit Spannungen zwischen 25 und 30 KV gearbeitet. Die Stromstärken betrugen bis 50 Milliampére, wovon noch der durch die Kühlleitung entweichende Blindstrom von etwa 5 MA abzuziehen ist. Auf eine Konstanz von Strom und Spannung braucht nicht besonders geachtet zu werden. Glaubt man genügend lange belichtet zu haben, so wird der Betrieb der Röhre unterbrochen und der Film entwickelt. Erscheinen auf dem Film Linien, deren Identität nicht genau feststeht, so hat man folgendes zu beachten:

1. Kann die Linie aus dem Strahler stammen?

2. Kann die Linie als höhere Ordnung einer anderen Emissionslinie aufgefaßt werden, die in erster Ordnung aus rein geometrischen Gründen nicht beobachtet wird?

3. Kann die Linie vom Glühdraht stammen? Bei längeren Belichtungen bedeckt sich die Antikathode sowohl wie der Strahler mit Wolfram, der vom Glühdraht verdampft. Dieser Beschlag emittiert dann natürlich die ihm zukommende Eigenstrahlung.

4. Gelegentlich kommt es vor, daß Substanzspuren aus früheren Analysen sich hartnäckig in der Röhre festsetzen und von dort aus bei einer neuen Analyse auf den Strahler gelangen. Gründliche Säuberung aller Teile nach jeder Analyse ist deshalb unbedingt erforderlich. Die Gefahr, daß Linien vom Material der Röhre selbst stammen, ist bei der Sekundärmethode nicht so groß wie bei der Analyse mit Primärstrahlen.

5. Wenn man beim Evakuieren des Rohres nicht für quantitative Fernhaltung des Quecksilberdampfes der Pumpe sorgt, so schlägt sich Quecksilber auf dem stets gekühlten Strahler nieder, sodaß seine L-Serie regelmäßig erscheint, wenn die Einstellung des Spektrographen es erlaubt. So erschien bei der Untersuchung von Magnesium bei etwa 9910 XE stets eine Linie, die nicht anders erklärt werden konnte, als die Hg-Lα-Linie in achter Ordnung. Erwähnt werden muß allerdings dabei, daß ohne Quecksilberfalle gearbeitet wurde bei Belichtungszeiten bis zu 5 Stunden.

In der geschilderten Weise vollzog sich der normale Gang einer qualitativen Analyse. Die Tabelle gibt einen Überblick über die untersuchten Elemente.

Z =	Zugehörigkeit d. Linie	λ in XE	mg/kg	K. V.	m. A.	Belichtungszeit in Stunden
92	U L	909	692	30	25	2
82	Pb L	1173	1770	30	25	1,5
81	Tl L	1205	177	30	25	1,5
79	Au L	1274	640	30	25	1,5
56	Ba L	2770	320	30	25	1,5
48	Cd L	3948	328	25	35	1,5
47	Ag L	4146	550	25	35	2
29	Cu K	1537	431	30	20	1
28	Ni K	1655	347	30	20	1
27	Co K	1785	188	30	20	1
26	Fe K	1932	—	30	20	1
25	Mn K	2097	222	30	35	1,5
24	Cr K	2285	217	30	35	1,5
20	Ca K	3352	—	30	40	3
13	Al K	8319	—	30	40	3
12	Mg K	9868	—	30	40	3

Die Zahlen in der vierten Spalte geben an, wieviel mg des Elementes je kg Gewicht den Tieren beigebracht wurde, von denen die Präparate entnommen wurden. Diese Zahlen geben einen ungefähren Anhalt für die Menge des Elementes im Präparat. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Leber, denn um diese handelte es sich bei der zu untersuchenden Substanz, Gifte aufspeichert und somit eine Anreicherung an solchen in ihr stattfindet, ferner, daß die Wirkungszeit der Gifte eine ganz verschiedene war. Während einige Tiere in kurzer Zeit nach der Injektion eingingen, reichte bei anderen die Giftwirkung zur Tötung nicht aus, dem Gift stand also eine längere Zeit zur Verteilung im Körper zur Verfügung.

Wieweit die Veraschung eine Veränderung der Konzentration herbeiführte, ist nicht untersucht worden. Bemerkenswert war in dieser Hinsicht die Untersuchung auf Tl: Während die Analyse des veraschten Präparates mit einer Menge von 697 mg/kg ein negatives Resultat hatte, fiel die Untersuchung eines nur getrockneten Präparates mit 177 mg/kg positiv aus. Anscheinend ist bei der Veraschung der größte Teil des vorhandenen Tl mit flüchtig geworden. Die Untersuchung auf Ag verlief negativ.

Die Untersuchungen auf U, Au, Ba, Cd, Cu, Mn, Cr, Ca nahmen einen normalen Verlauf.

Bei der Analyse von Calzium war ein Carzinomschnitt zu untersuchen, der, wie früher erwähnt, vorbehandelt war. Einen Begriff von der untersuchten Menge kann man sich machen, wenn man bedenkt, daß die Dicke des Schnittes von 1—2 cm^2 nach dem Veraschen noch einige μ betrug und nur noch ein netzartiges Gerüst geblieben war.

Nähere Untersuchungen über die Empfindlichkeit wurden mit Bleipräparaten angestellt. Die nutzbare Ausbeute der charakteristischen Strahlung eines Elementes hängt — von Faktoren, wie Atomnummer usw., abgesehen — ab von der Anzahl der vorhandenen und ange-

regten Atome und von der Absorption in der Grundsubstanz. Handelt es sich um kurzwellige Strahlung und um leichtatomige Grundsubstanz, so wird die Absorption in ihr ohne Bedeutung sein, während im anderen Falle die langwellige Strahlung leichter Elemente in einer schweren Trägersubstanz vollständig absobiert werden kann, wenn auch bei gleichen Atomprozenten die räumliche Geschlossenheit einer Atomart im schweren Medium stärker ist als im leichten, bei gleichen Volum-Mengen des untersuchten Materials die absolute Menge des gesuchten Elementes entsprechend größer ist, und die Intensität einer Strahlung von der Anzahl der angeregten Atome abhängt. Blei ließ sich in einer Verdünnung 1 : 10 000 in Kohlenstoff noch gut nachweisen. Die absolute Menge bei etwa 10 mg auf den Strahler gebrachter Substanz hatte die Größenordnung von 10^{-6} gr. Bei größeren Substanzmengen lassen sich natürlich entsprechend kleinere Verdünnungen noch nachweisen. Für Calcium betrugen die entsprechenden Daten 1 : 500 und 10^{-4} gr. Die Belichtungszeit schwankte zwischen zwei und vier Stunden. Daß eine Erhöhung der Belichtungszeit unter Umständen sinnlos werden kann, zeigte das Beispiel der Untersuchungen am Mg. Es ist schon darauf hingewiesen, daß Quecksilberdämpfe nicht ausgefroren wurden. Die Analyse an ein und demselben Präparat, das während der ganzen Untersuchung unverändert belassen wurde, ergab zum ersten Male nach einer Stunde eine deutliche Linie. Eine weitere Aufnahme nach ebenfalls einer Stunde brachte eine noch gerade erkennbare Schwärzung hervor. Von da an zeigte keine noch so lange Belichtung ein positives Ergebnis. Der Grund war, daß sich auf der Substanz der Spaltbedeckung Quecksilber und Wolfram niedergeschlagen hatten und die Mg K-Strahlung vollständig absorbierten. Die Hg-Lα-Linie in achter Ordnung erschien denn auch in umgekehrter Entwicklung wie die Mg K. Bei der Analyse von Aluminium machte sich diese Erscheinung ebenfalls sehr unangenehm bemerkbar, und der Nachweis von weniger als 10% war nur unter besonders günstigen Umständen möglich.

Die charakteristische Anregung von Ni, Co und Fe mit einer Kupferantikathode ergab wie zu erwarten eine stärkere Schwärzung als unter gleichen Umständen bei der Anregung mit kontinuierlicher Strahlung. Die Anregung von Mg mit einer Aluminiumantikathode bedeutete keine Verbesserung. Der Wellenlängenunterschied, der Aluminium L α Linie und der Mg α Linie beträgt zwar rund 1500 XE, aber es ist doch anzunehmen, daß der optimale Unterschied zwischen anregender und angeregter Linie, der im Gebiete von 1—2 Å 150—200 XE beträgt, eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt.

Für die gleichzeitige Analyse mehrerer Elemente kommen nur solche in Betracht, deren Linien mit e i n e m Kristall spektroskopiert werden können. Schwenkvorrichtungen und Film müssen dann für einen entsprechend großen Bereich eingerichtet sein. Die Wellenlänge der Linien ist genau auszumessen, um sie mit Sicherheit identifizieren zu können. Zweckmäßig ist die Verwendung eines auf den Kristall geeichten Schlüssels.

D. DIE QUANTITATIVE ANALYSE.

Der Gang einer quantitativen Röntgenanalyse mit Hilfe von sekundärerregten Emissionsspektren soll an Hand eines konkreten Beispiels erläutert werden. Alles, was im Zusammenhang mit der qualitativen Analyse gesagt wurde, gilt naturgemäß auch hier.

Der Gehalt an Calcium in einem Präparat soll ermittelt werden. Das Präparat liegt in einem trockenen Zustande vor und läßt sich leicht pulverisieren. Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt. Der überwiegende Teil ist organische Substanz.

Zunächst handelt es sich darum, eine geeignete Nachweislinie auszuwählen. Die Ordnungszahl beträgt 20, und die K α_1 Linie liegt bei 3352 XE. Die Anregungsspannung der K-Serie beträgt rund 4 KV. Eine Wolfram Ll-Linie von 3350 XE ist so wenig intensiv, daß sie nicht stört. Für diese Nachweislinie gilt es eine geeignete Vergleichslinie zu finden, die folgenden Bedingungen entspricht:

1. Die Vergleichssubstanz soll in dem Untersuchungsmaterial nicht vorhanden sein.

2. Die verwendete Vergleichslinie soll in der Wellenlänge möglichst nahe an der Nachweislinie liegen, damit ihre Absorption im Präparat und ihre Wirkung auf die Platte eine möglichst gleiche ist.

Die nächsten in Betracht kommenden Linien sind: Sa $L\beta_4$ mit 3336 XE und $L\beta_1$ mit 3378 XE. Davon scheidet die $L\beta_4$ wegen zu geringer Intensität von vornherein aus. Die Differenz der Ca K α_1 und der Sn $L\beta_4$ beträgt 26 XE, ein Gebiet, innerhalb dessen weder die spektrale Empfindlichkeit des Films sich ändert, noch ein unterschiedlicher Einfluß der Röhrenspannung auf die Intensitätsverhältnisse besteht. Die zugehörigen Kanten sind für Ca 3063 XE, für Sn 2972 XE. Eine starke Sc $K\alpha_1$-Linie liegt bei 3025 XE, doch kann die Abwesenheit von Sc von vornherein angenommen werden. Der Spektrograph besitzt in diesem Bereich ein Auslösungsvermögen von 1 mm = 20 XE, sodaß die Linien auf den Bildern 1,3 mm auseinander zu liegen kommen. Die Linien lassen sich also sehr einfach nebeneinander feststellen.

Bei der Herstellung der Eichpräparate wurde als Grundsubstanz Graphit gewählt, weil es der Hauptmasse des zu analysierenden Präparates gut entspricht. Es wurden Mischungen von Graphit, $CaCO_3$ und SnO_2 aus möglichst reinen Substanzen hergestellt, deren Gehalt der Untersuchungssubstanz entsprach. Diesen Mischungen wurde die Vergleichssubstanz ebenfalls in verschiedenen Mengen zugesetzt und bei 25 KV Eichaufnahmen gemacht. Die Tabelle gibt den Gehalt an Ca und Sn, ferner das Verhältnis der beiden Mengen an.

In der vierten Spalte ist das Verhältnis der am Photometer abgelesenen Ausschläge, in der folgenden Spalte das daraus ermittelte Mischungsverhältnis für Intensitätsgleichheit der beiden Linien angegeben. Es ergibt sich im Mittel M = 8,2. Wie man aus der letzten Spalte ersieht, ist M von der Röhrenspannung im wesentlichen unab-

hängig. Das Vorhandensein von größeren Mengen Natriumsilikat (Wasserglas) übte keinen merkbaren Einfluß aus.

Gehalt in %		Sn/Ca	Verh. d. Linien int.	Mischgs.-Verh.	K. V.
Ca	Sn		Sn $L\beta_1$: Ca $K\alpha_1$	b. Int.-Gleichh.	
5,3	20,7	3,9	20 : 43	8,4	15
6,1	30,3	5	23 : 38	8,3	25
7,5	50,9	6,6	37 : 31	8,0	20
8,0	62,1	7,8	47 : 49	8,1	30
9,6	90,4	9,4	41 : 36	8,2	25

Die Filme müssen so stark exponiert werden, daß die Intensität der beiden in Frage kommenden Linien sicher noch in den Linearitätsbereich der Schwärzungskurve des Films und die Schwärzung noch in dem Linearitätsbereich des Photometers fällt. Es ist daher zweckmäßig, nicht zu stark zu exponieren. Linien, die dem Auge gerade noch als schwarz erscheinen, sind in diesem Sinne bereits als überexponiert zu betrachten. Am günstigsten sind solche Linien, die bei der direkten Betrachtung als mäßig grau erscheinen. Das Entwickeln der belichteten Filme muß besonders sorgfältig geschehen: bei gleicher Temperatur und in gleich langer Zeit (etwa 18 Gr. C. und 5 Min. Zeit). Nach Möglichkeit sind die feuchten Filme vor Staub zu schützen, um nicht durch anhaftenden Staub das Resultat des Photometrirens zu fälschen. Das Photometrieren geschah in der einfachen Weise, daß der Film vor dem Spalt des Photometers herbewegt wurde und der Ausschlag am Elektrometer beobachtet wurde.

Die Reflexionswinkel an Kalkspat sind für die Ca $K\alpha_1$-Linie 33° 36' für die Sn $L\beta_4$-Linie 33° 53'. Bei den schon früher ermittelten Grenznullstellungen von 84° 27' und 85° 57' werden dann die beiden Linien im Bereich von 118° 03' bis 119° 50' reflektiert. Der Kristall ist über diesen ganzen Bereich gleichmäßig zu schwenken, um beide Linien gleich lange zu belichten. Die Umkehrstellen sollen einige Minuten außerhalb des Bereiches liegen. Es wird deshalb von 118° 08' bis 119° 55' geschwenkt.

Aus einigen Probeaufnahmen konnte man schätzungsweise ersehen, daß der Gehalt an Ca zwischen 2 und 10% lag. Es wurde auf etwa 5% zugemischt. An Untersuchungsmaterial standen 2,438 gr zur Verfügung. Die zugewogene Menge an SnO_2 betrug 1,34 gr gleich einem Zusatz von 1,061 gr Sn oder gleich 43,5%. Das Verhältnis der Linienintensitäten war gemessen am Ausschlag des Photometers $\frac{\text{Ca } K\alpha_1}{\text{Sn } L\beta_1^*} = \frac{39}{42}$ Um Intensitätsgleichheit zu erlangen, wären $\frac{43{,}5 \cdot 42}{39}$ % = 46,8% zuzusetzen gewesen, was einem Gehalt von 46,8% : 8,2 = 5,7% Ca in der Substanz entspricht.

Nach dem eben geschilderten Verfahren wurden noch Präparate auf den Gehalt von Pb und Fe untersucht.

Zu bestimmendes Element	Zugehörigkeit der Linie in XE	Vergleichs-Element	Zugehörigkeit der Linie in XE	M	ermittelte Menge des Elementes
Pb	L 1173	Bi	L 1141	1,15	3,5 ‰
Fe	K 1753	Co	K 1785	0,19	4,8 „
Ca	K 3352	Sn	L 3378	8, 2	5,7 %

Die Angaben des Gehaltes beziehen sich auf das Gewicht der trockenen Substanz. Eine Angabe in Atomprozenten ist naturgemäß nur dann möglich, wenn die Zusammensetzung genau bekannt ist. Als Vergleichselement für Pb wurde Bi genommen. Der Faktor M = 1,15 zeigt deutlich, welchen Fehler man im Falle eines direkten Vergleichs unter der Annahme, daß bei im periodischen System benachbarten Elementen gleichen Konzentrationen auch gleiche Intensitäten korrespondierender Linien entsprechen, begehen würde, denn dann müßte M = 1 sein.

E. ERGEBNISSE.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich von selbst, welche Vorteile der Röntgenspektralanalyse mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlen zukommen, wo ihre Grenzen liegen und welche Aufgaben zu lösen sie im Stande ist.

Was zunächst die qualitative Analyse angeht, so ergibt sich, daß man hier außerordentlich rasch in der Lage ist, die Frage nach der Gegenwart eines Elementes in einem vorliegenden Präparat zu beantworten und die Identität eines oder mehrerer Elemente einwandfrei nebeneinander festzustellen, eine Kenntnis, die man sich auf chemisch-analytischem Wege oft nur durch eine viele Tage währende, außerordentlich mühsame und schwierige chemisch-präparative Arbeit verschaffen könnte. Der Vorteil der qualitativen Röntgenspektralanalyse ist auf diesem Gebiete ein ganz unschätzbarer und es gibt wohl kaum einen einfacheren und bequemeren Weg. Die Grenzen sind hier gezogen durch die außerordentlich leichte Absorbierkeit der extrem weichen Röntgenstrahlen und durch die geringe Ausbeute an charakteristischer Strahlung bei den leichten Elementen.

Mit den bis heute entwickelten Apparaten ist es möglich, bis zum Mg herab alle Elemente des periodischen Systems zu erfassen und zwar dürfte unter normalen Umständen die Nachweisbarkeit aufsteigen von 5% bei Mg bis zu 0,1‰ in günstigeren Fällen. Gelegentlich mag die Empfindlichkeit noch bedeutend höher liegen. Durch Erhöhung der Röhrenleistung wird es gelingen, diese noch um eine Zehnerstelle zu verbessern. Will man noch weitergehen, und vor allem die leichten Elemente noch weiter erfassen, so wird man nicht umhin können, neue Methoden anzuwenden, wie z. B. das Spektroskopieren mit gebogenem Kristall.

Die Schwierigkeiten, die in der im Atombau begründeten geringeren Intensität der charakteristischen Linien der leichteren Elemente begründet liegen, wird man natürlich nicht beseitigen können, ebensowenig die Absorption in der Analysensubstanz selbst, wohl aber die, die bei Verwendung von Elektronenröhren dadurch bedingt sind, daß der Glühdraht bei seiner Zerstäubung die Analysensubstanz mit einer Wolframschicht bedeckt, von der die erregte Strahlung absorbiert wird, und daß ferner das von ihm ausgehende Licht die photographische Schicht schwärzt, wodurch ein Arbeiten ohne Spaltbedeckung und die dadurch bedingte Absorption unmöglich gemacht wird. Einen Ansatz zur Lösung in dieser Hinsicht zeigt die von Thoräus angegebene Röhre.

Ein weiterer Vorteil der Röntgenanalyse liegt darin, daß die benötigten Substanzmengen denkbar gering sind und in keiner Weise aufgeschlossen zu werden brauchen. Eine Veränderung der Analysensubstanz findet bei der Erregung mit Sekundärstrahlung nicht statt, wie diese Methode auch im Gegensatz zur Analyse mit Primärstrahlen die Verwendung von nur leicht getrockneten organischen Präparaten erlaubt.

Der Hauptvorteil der quantitativen Röntgenemissionsanalyse, nämlich die quantitative Bestimmung kleiner Mengen eines Elementes neben großen Mengen nahe verwandter Elemente, tritt für medizinische Probleme nicht so sehr in Erscheinung, da dieser Fall hier wohl nur selten eintrifft. Zumeist hat man es hier in der Hauptsache mit organischer Substanz und geringen Einlagerungen nur ganz weniger Elemente zu tun. Das hat wieder den Vorteil, daß Absorptions- und Anregungseffekte, die das Resultat einer quantitativen Analyse fälschen könnten, durchweg nicht auftreten. Zudem sind die Ansprüche, die an die Genauigkeit quantitativer Angaben in der medizinischen Praxis gestellt werden, selten so groß, daß sie von der Röntgenanalyse nicht befriedigt werden könnten. In der relativ großen Ungenauigkeit besteht aber der größte Mangel des geschilderten Verfahrens. Sie beträgt etwa 5% der festgestelten Mengen. Die Tabelle gibt bei einer Reihe von Untersuchungen an Pb-Präparaten die vergleichenden Angaben von röntgenanalytisch ermitteltem und tatsächlichem Gehalt.

$Pb_{eff.}$	53 %	40 %	29 %	21 %	12 %	3 %	0,12 %
$Pb_{an.}$	59 %	44 %	26 %	22 %	14 %	2,5 %	0,115 %

Diese Genauigkeit bedeutet bei einem geringen Gehalt von etwa 1% eine chemisch analytisch kaum erreichbare Genauigkeit, nicht aber bei einem Gehalt von 10% und darüber. Die Genauigkeit ist zum großen Teil eine Genauigkeit des Photometers. Die von Günther und Wilke in die Röntgenspektroskopie eingeführte Methode des Auszählens der geschwärzten Körner würde wohl eine größere Genauigkeit gewährleisten. Auch mit ionometrischen Messungen käme man zu exacteren Aussagen über die Intensität der beiden miteinan-

der zu vergleichenden Linien. In allen diesen Fällen müßte man aber ein wesentlich komplizierteres Verfahren in Kauf nehmen, und der größte Vorteil der röntgenspektroskopischen Methode besteht doch darin, daß man nichts anderes zu tun braucht, als das Material zu pulverisieren, auf den Strahler zu bringen, zu belichten und das erhaltene Bild zu photometrieren.

Herrn Prof. Grebe meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Förderung derselben.

LITERATURANGABE

M., Siegbahn: Phys. Z. 17, 176, 1916. Spektroskopie der R-Strahlen, (dort auch ausführliche Literaturangabe).
M., Siegbahn u. Lindh u. Stenson: Z. Phys. 4, 61, 1921.
M., Siegbahn u. Magnusson: Nature 132, 895, 1933.
Hadding, A.: Z. An. Chem. 122, 536, 1922.
Coster, D.: Phil. Mag. 46, 956, 1923. Z. Elektrochem. 29, 344, 1923.
Coster u. Nishina: Chem. N. 130, 149, 1925.
Glocker, R.: Fortschr. 31, 90, 1923. Metallw. 12, 599, 1933.
Glocker, R. u. Frohnmayer: Ann. Phys. 76, 369, 1925.
Glocker, R. u. Schreiber: Ann. Phys. 85, 1089, 1928.
Stinzing, H.: Z. Phys. Chem. 11, 157, 1924. Phys. Z. 27, 844, 1926.
Berg, O.: Z. Techn. Phys. 6, 599, 1925.
Günther, P. u. Stransky: Z. Phys. Chem. 118, 257, 1927.
Günther u. Wilke: Z. Phys. Chem. 119, 219, 1926.
Eddy, Laby, u. Turner: Nat. 125, 524, 1930.
— Pr. R. Soc. 127, 20, 1930.
Laby: Nature: 125, 818, 1930. 125, 524, 1930.
Hevesy, G. v.: Nat. 124, 841, 1929; 125, 776, 1930.
Hevesy, G. v. u. Calvert: Nat. 18, 529, 1930.
Hevesy, G. v., Böhm u. Faeßler: Z. Phys. 63, 74, 1930.
Hevesy, G. v. u. Alexander: Nat. 129, 315, 1932.
— Chem. Ann. m. R-Strahlen.
Alexander, E.: Z. Phys. 83, 512, 1933.
Alexander, E. u. Faeßler: Z. Phys. 68, 260, 1931.
Johann, H. H.: Z. Phys. 69, 185, 1931.
Stenbeck, S.: Z. Anorg. Chem. 214, 16, 1933.
Bothe, W.: Nat. Wiss. 22, 106, 1934.
Berkey, D.: Phys. Rev. 45, 437, 1934.
Compton, A. H.: Phil. Mag. 8, 972, 1922.
Bötcher, W.: Phys. Meth. der anal. Chemie. Bd. 1.

LEBENSLAUF.

Ich, Wilhelm Kimmel, kath. Bekenntnisses, wurde geboren am 29. 7. 1904, als Sohn des Rentmeisters Bernhard Kimmel und seiner Ehefrau Wilhelmine geb. Adams zu Heessen Kreis Beckum. Ich bin arischer Abkunft. Von Ostern 1910 bis Ostern 1914 besuchte ich die Elementarschule in Heessen, darauf bis Ostern 1918 die Rektoratsschule in Hamm, und von Ostern 1918 bis Ostern 1923 das Humanistische Gymnasium in Hamm, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Meine Absicht war Maschinenbau zu studieren, weshalb ich zunächst bis Herbst 1923 das erforderliche praktische Halbjahr absolvierte. Die unsichere Zeit und finanzielle Schwierigkeiten zwangen mich von einem Besuch der Technischen Hochschule abzusehen und mich weiterhin als Werkstudent zu betätigen. Währenddessen war ich von Herbst 1923 bis Ostern 1925 an der Universität zu Münster in Westf. bei der Philos.-Naturwissenschaftlichen Fakultät immatrikuliert, ohne jedoch zu einem ernstlichen Studium zu kommen. Von Oktober 1925 bis zum Sommersemester 1929 besuchte ich die Technische Hochschule in Berlin-Charlottenburg, die ich nach dem Vorexamen verließ. Die letzten Semester dienten dem Gelderwerb. Von April 1930 bis Herbst 1934 studierte ich in Bonn Physik und Mathematik. Die letzten vier Semester dienten der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Tag der mündlichen Promotionsprüfung 26. Juni 1935.